

POWERED BY **Dialog****Dialog eLink: Order File History**

New 2-oxo-1,3-dioxolan deriv. useful for drugs etc. - mfd. by reacting acid halide, terminal-acetylene alcohol and carbon dioxide using catalyst

Patent Assignee: HASEGAWA CO LTD

Inventors: AMAIKE M; IMAIZUMI M; INOUE Y

Patent Family (2 patents, 1 country)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 1254677	A	19891011	JP 198878256	A	19880401	198947	B
JP 1994051695	B2	19940706	JP 198878256	A	19880401	199425	E

Priority Application Number (Number Kind Date): JP 198878256 A 19880401

Patent Details

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
JP 1254677	A	JA	9	0	
JP 1994051695	B2	JA	9		Based on OPI patent JP 01254677

Alerting Abstract: JP A

A 2-oxo-1,3-dioxolane deriv. of formula (I) where R1 = lower alkyl or aryl and cis- or trans bond.

USE/ADVANTAGE - Derivs. are useful as synthetic intermediates for perfumes, drugs and agricultural chemicals such as a cpd. of formula (II) and their simple mfg. method starting from cheaper easily available materials where R' = lower alkyl or aryl.

USE/ADVANTAGE - In an example, a mixt. of 10 mmol benzoic chloride, 10 mmol 2-methyl- 3-butyne-2-ol, 20 mmol dichlorobistriphenyl phosphinepalladium, 20 mmol cuprous iodide and 20 mmol triethylamine is reacted for 3 hours at 70 deg.C under 30 atm. and concentrated with an evaporator and the residue is silica gel column chromatographed to give 1.3g 2-methyl-5-phenyl -5-oxo-3-pentene-2,3-diol carbonic acid ester.

International Classification (Main): C07D-317/34

International Patent Classification	IPC	Level	Value	Position	Status	Version
C07D-0317/34	A	I	F	R	20060101	
C07D-0317/00	C	I	F	R	20060101	

Original Publication Data by Authority**Japan**

Publication Number: JP 1254677 A (Update 198947 B)

Publication Date: 19891011

****2-OXO-1,3-DIOXOLANE DERIVATIVE AND PRODUCTION THEREOF****

Assignee: T HASEGAWA CO LTD (HASE)

Inventor: IMAIZUMI MAKOTO INOUE YOSHIO AMAIKE MASAYASU

Language: JA (9 pages, 0 drawings)

Application: JP 198878256 A 19880401 (Local application)

Original IPC: C07D-317/34

Current IPC: C07D-317/00(R,I,M,JP,20060101,20060310,C,F)

C07D-317/34(R,I,M,JP,20060101,20060310,A,F)|JP 1994051695 B2 (Update 199425 E)

Publication Date: 19940706

Assignee: HASEGAWA CO LTD (HASE)

Language: JA (9 pages)

Application: JP 198878256 A 19880401 (Local application)

Related Publication: JP 01254677 A (Based on OPI patent)

Original IPC: C07D-317/34(A)

Current IPC: C07D-317/34(A)

Derwent World Patents Index

© 2008 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4951135

⑪ 公開特許公報 (A) 平1-254677

⑫ Int. Cl.

C 07 D 317/34

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月11日

7822-4C

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 2-オキソ-1, 3-ジオキソラン誘導体及びその製法

⑮ 特願 昭63-78256

⑯ 出願 昭63(1988)4月1日

⑰ 発明者 今泉 真 宮城県仙台市米ヶ袋3丁目4番8号

⑰ 発明者 井上 祥 雄 宮城県仙台市国見3丁目9番18号

⑰ 発明者 天池 正康 神奈川県川崎市中原区莉宿335 長谷川香料株式会社川崎
研究所内

⑰ 出願人 長谷川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号

⑰ 代理人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明細書

リール基及び複素環式基よりなる群から選ばれた基を示し、Xはハロゲン原子を示す、

で表される酸ハロゲン化物と下記式(3)

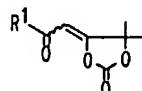


1. 発明の名称

2-オキソ-1, 3-ジオキソラン誘導体及び
その製法。

2. 特許請求の範囲

1. 下記式(1)

式中、R¹は低級アルキル基及びアリール基
よりなる群から選ばれた基を示し、波線はシ
ス又はトランス結合を示す。で表される2-オキソ-2, 3-ジオキソラン誘
導体。

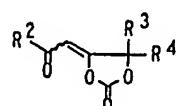
2. 下記式(2)



(2)

式中、R²はアルキル基、アルケニル基、ア式中、R³及びR⁴は夫々、水素原子、アル
キル基、アルケニル基、アルキニル基、アリ
ール基、アラルキル基、シクロアルキル基、
アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ア
ルキルチオ基、アルコキシアルキル基、複素
環式基及びオルガノシリル基よりなる群から
選ばれた基を示す。で表される末端アセチレンアルコールと炭酸ガス
と、周期率表第Ⅶ族金属触媒及び第一鋅イオン
の存在下に反応させることを特徴とする下記式

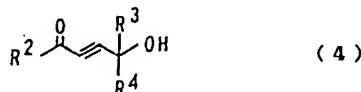
(1)-1



(1)-1

式中、波線はシス又はトランス結合を示し、
R²、R³及びR⁴は上記したと同義である。
で表される2-オキソ-1,3-ジオキソラン誘導体の製法。

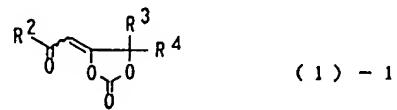
3. 下記式(4)



式中、R²はアルキル基、アルケニル基、アリール基及び複素環式基よりなる群から選ばれた基を示し、R³及びR⁴は、夫々、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アルコキシアルキル基、複素環式基及びオルガノシリル基よりなる群から選ばれた基を示す。

で表されるアセチレンアルコールを有機溶媒中、炭酸ガスと反応させることを特徴とする下記式

(1)-1



式中、波線、R²、R³及びR⁴は上記したと同義である。

で表される2-オキソ-1,3-ジオキソラン誘導体の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、香料、医薬或いは農薬の合成中間体として有用な従来の文献には記載されていない新規化合物及びそれらの製法に関する。

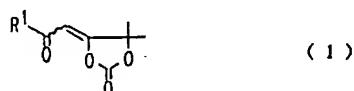
更に詳しくは、本発明は、医薬、農薬もしくは香料物質として有用な例えば、下記式(a)



式中、R^bは低級アルキル基及びアリール基よりなる群から選ばれた基を示す。

で表されるフラン類の合成の中間体として

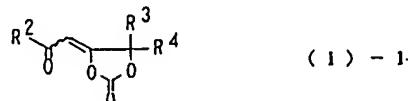
有用な新規な下記式(1)



式中、R¹は低級アルキル基及びアリール基よりなる群から選ばれた基を示し、波線はシス又はトランス結合を示す。

で表される2-オキソ-1,3-ジオキソラン誘導体に関する。

更に本発明は、上記式(1)の化合物を包含して下記式(1)-1



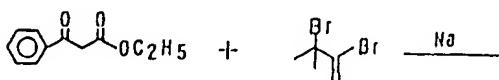
式中、R²はアルキル基、アルケニル基、アリール基及び複素環式基よりなる群から選ばれた基を示し、R³及びR⁴は、夫々、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アルコキシアルキル基、複素環式基及びオルガノシリル基よりなる群から選ばれた基を示す。

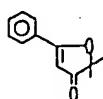
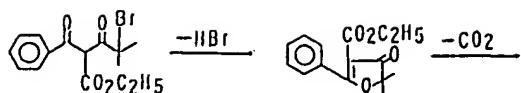
ニル基、アルキルチオ基、アルコキシアルキル基、複素環式基及びオルガノシリル基よりなる群から選ばれた基を示し、波線はシス又はトランス結合を示す。

で表される2-オキソ-1,3-ジオキソラン誘導体の製法にも関する。

(従来の技術)

従来、上記式(a)化合物に包含される香料物質として有用な例えば、2,2-ジメチル-5-フェニル-2(H)-3-フラン【上記式(a)において、R^bがフェニル基である場合の化合物】の合成法に関する、下記反応式で示した方法が知られている(Chemistry Letters, 1973, 425~426参照)。





しかしながら、かかる従来提案された方法に於いては、反応工程数が長く、また、反応操作が煩雑であり、更に加えて収率が低いという難点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、香料、医薬或いは農薬などを合成するに際し、上記従来提案のごとき難点を回避し、安価且つ入手容易な原料を用いて簡単な操作で合成することができる例えば、上記式(a)の化合物のごときフラノン類の合成に有用な中間体及びそれらの製造方法を提供することにある。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは、上記式 (a) の化合物を簡単に

製造する方法について鋭意研究を行ってきた。その結果、下記式(3)の末端アセチレンアルコールもしくは下記式(4)のアセチレンアルコールから容易に合成することのできる本発明の新規な上記式(1)の化合物を使用すれば、上記式(a)の化合物が好純度且つ好収率でしかも工業的に簡単な操作で有利に合成できることを見出し本発明を完成した。更に研究を進めた結果、本発明の上記式(1)の化合物を包含して下記式(1)～1の化合物も容易に合成できることを見出し本発明を完成した。

本発明の上記式(1)の化合物を包含して式(1)-1を合成するには、(A)末端アセチレンアルコールを原料とする場合は、下記式(2)



式中、 R^2 はアルキル基、アルケニル基、アリール基及び複素環式基よりなる群から選ばれた基を示し、 X はハロゲン原子を示す。

で表される酸ハロゲン化物と下記式（3）



式中、 R^3 及び R^4 は夫々、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アルコキシアルキル基、複環式基及びオルガノシリル基よりなる群からなる所から選ばれた基を示す。

で表される末端アセチレンアルコールと炭酸ガスとを、周期率表第四族金属触媒及び第一鋸イオンの存在下に反応させることにより行われる。

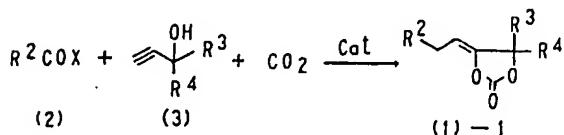
又、(B) アセチレンアルコールを原料とする場合は下記式(4)

リール基及び複素環式基よりなる群から選ばれた基を示し、R³ 及び R⁴ は、夫々、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアカルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アルコキシアルキル基、複素環式基及びオルガノシリル基よりなる群から選ばれた基を示す。

で表されるアセチレンアルコールを有機溶媒中、炭酸ガスと反応させることにより行われる。

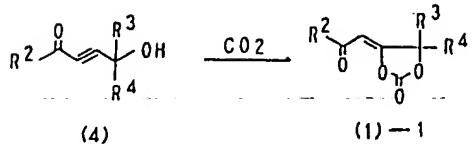
本発明の式(1)の化合物を包含して式(1)-1の化合物の製造方法を反応式で示すと、例えば下記のとおりである。

(A) 末端アセチレンアルコールを原料とする場合



式中、 R^2 はアルキル基、アルケニル基、ア

(B) アセチレンアルコールを原料とする場合



本発明の上記式(1)の化合物を包含して上記式(1)-1の化合物の製造方法を、上記反応式に従って以下に詳細に説明する。

(A) 法

原料として用いられる前記式(3)のアセチレンアルコールは、例えば、*Synthesis*, 777 (1977) に記載される方法によつて、容易に合成することができる。

本発明の反応は、一般的にはオートクレープ中で末端アセチレンアルコール化合物〔式(3)〕、酸ハロゲン化物〔(2)〕及び炭酸ガスとを第一銀イオン及び周期率表第Ⅵ族遷移金属の存在下に接触させることにより行われる。その際、反応の進行と共に生成するハロゲン化水素を捕捉す

るため、塩基の共存下に行うのが好適である。本反応は、無溶媒でも或いは溶媒中でも進行するので、溶媒を用いるか否かは用いる出発原料の性状や反応条件を考慮して適宜選択すれば良い。

本発明で用いる上記式(2)の酸ハロゲン化物 R^2COX において R^2 の例としては、例えば、メチル、エチル、n-ブロビル、イソブロビル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ベンチルなどのごときアルキル基、殊に低級アルキル基；例えば、フェニル、ナフチル、シンナミル、ベンジル、フェニルエチル、メトキシフェニル、ヒドロキシフェニルのごときベンゼン環に他の置換基をもつアリール基；ビニル、プロペニル、アリル、ブテニル、ベンテニル、ブタジエニルなどのごときアルケニル基、チエニル、フリル、ビリジルなどのごとき複素環式基、特にヘテロ原子として、S、O、Nを1~2個含有する5~6員の複素環式基などが包含され、又これらの R^2 基には反応に不活性な置換基が結合していくてもよく、この場合の反応に不活性な置

換基としては、例えば、ジアルキルアミノ基、カルバモイル基、アシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基、シアノ基、アシロキシ基、シリル基、ニトロ基、ホルミル基などを挙げることができる。又、Xとしては、臭素、ヨウ素、塩素などのごときハロゲンを例示することができる。又、上記式(1)の化合物におけるR¹の低級アルキル及びアリール基についても上述のR²のアルキル基及びアリール基と同様の基をあげることができる。

しかし、前記式(2)の酸ハロゲン化物の具体例としては、例えば、酢酸クロリド、イソ酢酸クロリド、ビバリン酸プロミド等のごときアルキル酸ハロゲン化物；安息香酸クロリド、桂皮酸クロリド、p-メトキシ安息香酸クロリド、p-アミノ安息香酸クロリドなどのごとき芳香族酸ハロゲン化物及びその芳香核に上記の如き反応に不活性な置換基を有する置換体；アクリル酸クロリド、クロトン酸プロミド、セネシオン酸クロリド、

チグリン酸クロリドなどのごとき不飽和アルケニル酸ハロゲン化物などを好ましく挙げることができる。

本発明で用いる前記式(3)の末端アセチレンアルコール化合物において、R³及びR⁴の具体例としては、例えば、水素原子；メチル、エチル、n-ブロビル、イソブロビル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチルなどのごときアルキル基；フェニル、ナフチルなどのアリール基；ビニル、アリル、ブロベニル、ブテニル、ブタジエニルなどのアルケニル基；ベンジル、β-フェニルエチルなどのアラルキル基；シクロヘキシル、シクロオクチルなどのシクロアルキル基；エチニル、フェニルエチニルなどのアルキニル基；及びチエニル、フリル、ビリジルなどの複雑環式基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；メチルチオ、エチルチオ、ブロビルチオなどのアルキルチオ基；メトキシエチル、エトキシメチル

、メトキシプロピルなどのアルコキシアルキル基；オルガノシリル基などの基をあげることができ。上記のR³ 及びR⁴ は同一の基であつても良いし、或いは相異なつても良い。

しかし、本発明で用いる式(3)の末端アセチレンアルコール化合物の具体例としては、プロパギルアルコール、3-ブチン-2-オール、6-ヘプチン-2-オール、2-メチル-3-アチソ-2-オール、1-ベンテン-4-イン-3-オール、1-ヘキセン-6-イン-4-オール、3-ビニル-1-ベンテン-4-イン-3-オール、1-フェニル-2-プロピニ-1-オール、1-ベンジル-2-プロピニ-1-オール、1-p-トリル-2-プロピニ-1-オール、1-シクロヘキシル-2-プロピニ-1-オール、1,1-ジフェニル-2-プロピニ-1-オール、1-ビロリル-2-プロピニ-1-オール、1-フリル-2-プロピニ-1-オール、1-チエニル-2-プロピニ-1-オールなどを挙げることができる。

本発明で用いる第一銅イオンとしては、例えは塩化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、臭化第一銅などを好ましく例示することができる。

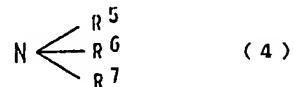
又、本発明で用いる遷移金属錯体触媒としては、周期律表第Ⅷ族金属を含有する化合物であれば、いずれの金属を含有するものでも使用可能であるが、特にパラジウム系、ニッケル系、コバルト系、鉄系、ルテニウム系、ロジウム系及び白金系触媒が好ましい。パラジウム系触媒としては、例えは、テトラキストリフェニルホスфинパラジウム、トリストリフェニルホスфинパラジウム、テトラキストリフェニルアルシンパラジウム、ジベンジリデンアセトンパラジウム、カルボニルトリストリフェニルホスфинパラジウム、無水マレイン酸ビストリフェニルホスфинパラジウムなどの零価パラジウム錯体；ジクロロビストリフェニルホスфинパラジウム、ジクロロビスベンゾニトリルパラジウム、ジプロモビストリフェニルアルシンパラジウム、ジクロル-1,1-ビスジフェニルホスфинオフロセンパラジウム、

ジクロル-1,1-ビスジフェニルアルシンオフロセンパラジウム、ジクロル- α , ω -ビスジフェニルホスфинオアルカンパラジウム（アルカンは炭素数1～10の直鎖、分枝鎖のもの）、ジクロル- α , α -ジフェニルホスфин-0-キシレンパラジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、ビスマスアセタトビストリフェニルホスфинパラジウムなどの二価パラジウム塩又は錯体；ヨードバラトリルビストリフェニルアルシンパラジウム、ヨードフェニルビストリフェニルホスфинパラジウム、クロロベンゾイルビストリフェニルホスфинパラジウム、ヨードメチルビストリアチルホスфинパラジウム、ジメチル-1,2-ビスジフェニルホスфинオエタンパラジウム、ジヒドリドビストリシクロヘキシルホスфинパラジウムなどの有機又は水素化パラジウム錯体などを挙げることができるが、さらに、反応系中で有機ハロゲン化物と反応して有機パラジウムハロゲン化物を生ずるパラジウム化合物も、パラジウム系触媒の前駆体として反応系に添加することができる。

また、これらの触媒にホスфин類、ホスファイト類、ホスフィナイト類、第3級アミン類、ビリジン塩基類、ビピリジンなどの配位子を添加し、反応に用いても良い。

ニッケル系、コバルト系、鉄系、ルテニウム系、ロジウム系及び白金系触媒についても、上述のパラジウム系触媒と同様に、ニッケル、コバルト、鉄、ルテニウム、ロジウム及び白金の各種の零価錯体；二価又は三価塩又は錯体；及び有機又は水素化錯体などを例示することができる。

この反応で生成するハロゲン化水素の捕捉剤としては種々の塩基が使用でき、有機塩基及び無機塩基のいずれでも使用可能である。有機塩基としては、例えは、下記式(4)



式中、R⁵、R⁶ 及びR⁷ は同一もしくは相異なり、各々、水素原子；或いはメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基；

シクロヘキシル基；フェニル、トリルなどのアリール基；ベンジル基のようなアラルキル基；又はこれらの有機基に置換基を導入したものなどを表すことができ、或いはR⁵、R⁶及びR⁷はこれらが結合しているNと一緒になつて、さらにN、O、Sなどのヘテロ原子を含む複素環を形成していてもよく、さらに、R⁵、R⁶及びR⁷の中の少なくとも1つが連結鎖となつてこれらモノアミンの少なくとも2つが結合したジアミン、トリアミンなどのポリアミンを構成していてもよい。

表示されるアミン類が包含され、また、無機塩基としては、例えば、カセイソーダ、カセイカリ、水酸化カルシウムなどの苛性アルカリ；炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどの金属炭酸塩；酸化カルシウム、酸化バリウムなどの塩基性金属酸化物などが挙げられる。本発明において用いるのに特に好ましいのは、トリアルキルアミン類である。

本発明において、溶媒の存在下に行う場合の溶

媒としては、例えば、ヘキサン、ベンゼン、エーテル、テトラヒドロフラン、ヘキサメチルホスホトリアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、アセトンなどが好適に用いられるが、アルコール類、カルボン酸類などの活性なプロトン源となるものを除く通常用いられている溶媒であれば任意に用いることができる。溶媒として水を用いることもできるが、その場合に水と非混和性の有機溶媒との2相系で用いるのが望ましい。このような2相系の溶媒においては、前記の塩基として無機塩基が好適に用いられ、そして第四級アンモニウム塩や第四級ホスホニウム塩のような相間移動剤の共存下に反応させるのが好ましい。反応条件下で液体であるアミン類を塩基成分として用いる場合は、これを大過剰に用いて溶媒としての働きを同時にたせるのも本発明の方法の有利な態様の1つである。

本発明の反応は、通常のカルボニル化反応と同様の条件下で実施することができる。炭酸ガスの分圧は使用する触媒の種類に依存し、また一般的

にはその分圧の高いほど目的物の収率を高めるので有利であるが、その分圧が余りにも高くなると逆に反応速度を低下させ、且つ装置的不利益を生じる。従って、本発明で用いる炭酸ガスの分圧は、一般的には、常圧～70気圧、好ましくは10～50気圧の範囲内である。使用する炭酸ガスは、純粋なものであつてもよいが、窒素、メタン、アルゴンなどの不活性ガスで稀釈されたものであつてもよい。前記式(2)の酸ハロゲン化物と式(3)の末端アセチレンアルコールとのモル比は厳密に制限されるものではなく、いずれか一方を過剰に用いても反応の生起を妨げるものではなく、通常は50:1～1:50の範囲内で適宜えらばれる。また、必要に応じて用いられる塩基の量は、酸ハロゲン化物に対して等モル以上であればよく、一般的には、酸ハロゲン化物1モル当たり約1～50モル程度の範囲内で使用される。勿論、これより多量の塩基を用いることもできるが、反応上は格別有益な結果をもたらすものではない。遷移金属触媒の使用量は特に制約されず、そ

の種類や反応条件等に応じて広範囲で変えることができるが、一般的には、酸ハロゲン化物1モルに対して、約1/100モル程度以下、好ましくは約1/200～約1/1000モルの範囲内である。又、前記(1)触媒の使用量についても適宜に選択されるが、例えば、酸ハロゲン化物1モルに対して約1/10～1/1000モル程度の範囲が好ましく使用される。

本発明の反応は、用いる式(2)の酸ハロゲン化物の構造によつて室温でも進行するが、一般的には、好ましい反応速度を得るために、約300℃程度までの温度に加热するのが好都合である。しかし、本発明の反応は、あまりに高温で行うと、アセチレン結合の原料及び生成物の分解並合が起こるので、好ましい反応温度は約50℃～約150℃の範囲内である。

本発明の反応により得られる前記式(1)の化合物を包含して前記式(1)-1の化合物の反応混合物からの分離精製は、それ自体既知の方法で行うことができ、例えば、先ず、反応溶液を遠心

分離、精過などの固-液分離手段に付すことにより又は反応浴液を水洗することにより副生した塩類を除去した後、例えば、エーテルのごとき浴媒で抽出して、エーテル層を水洗、希酸性水浴液で洗浄した後、更に水洗を繰り返し、次に蒸留等の精製手段に付することによって実施することができる。

(B) 法

まず原料として用いる前記式(4)のアセチレンアルコールは、*Synthesis*, 777頁, 1977年に記載の方法により容易に合成することができる。

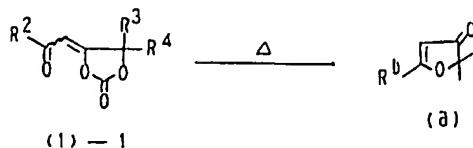
上述のようにして合成される式(4)のアセチレンアルコールから本発明の式(1)の化合物を包含して式(1)-1の化合物を合成する反応は、通常は、オートクレーブ中でアセチレンアルコール[式(4)]と炭酸ガスとを接触させることにより行われる。上記反応は有機溶媒中で行うのが有利であり、これに使用される有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロ

フラン、ジメチルスルフィド、アセトニトリル、トリエチルアミンのごとき溶媒がしばしば採用される。これらの有機溶媒の使用量には特別の制約はなく適宜に選択されるが、例えば、前記式(4)の化合物に対して約0.5～約20重量倍程度の範囲が好適である。又、この反応は炭酸ガスの圧力下に行うのが有利であり、一般的には約1～約70気圧、好ましくは約10～約50気圧程度の範囲である。使用する炭酸ガスは純粋なものであってもよいが、窒素、アルゴン、ヘリウムなどのごとき不活性ガスで稀釈されたものであってもよい。反応温度は、高温すぎると生成物の分解が生じる恐れがあるので、約150℃程度以下で行うのが好ましい。又反応時間は使用する溶媒の種類、使用量或いは炭酸ガスの圧力の程度などにより適宜選択されるが、一般的には約1～約10時間程度の範囲で行われる。反応生成物は、カラムクロマトグラフィー或いは再結晶のごとき手段で精製して目的化合物が好純度で得られる。

本発明で用いる前記式(4)のアセチレンアル

コールにおいて、 R^1 、 R^2 及び R^3 の具体例は上記の (A) で述べた基と同一の基を挙げることができる。

以上述べた如くして製造される前記式(1)の化合物を包含して前記式(1)-1の化合物は、例えば、下記反応式に示したように前記式(1)を包含して下記式(1)-1の化合物を有機溶媒の存在下もしくは不存在下に、150℃～200℃程度の温度下に加热せしめるだけで香料として有用な下記式(a)の化合物に容易に転換することができる。



以下に本発明の式(1)の化合物を包含して式(1)-1化合物の製造方法を実施例を挙げて説明する。

〈实施例〉

实施例(1)

2-メチル-5-フェニル-5-オキソ-3-ペンテン-2, 3-ジオール炭酸エステルの合成。

安息香酸クロリド（10ミリモル）、2-メチル-3-ブチン-2-オール（10ミリモル）、ジクロルビストリフエニルホスフインパラジウム（20ミリグラム）、ヨウ化第一銅（20ミリグラム）をトリエチルアミン（20ミリリットル）とともに100ccオートクレーブ中に仕込み、炭酸ガス圧30気圧、70℃で3時間反応する。終了後、エバボレータで濃縮、残渣をシリカゲルカラムクロマトにかけ、ベンゼンで溶出することにより標記化合物1、3gを得た。

收率；50%

¹H-NMR δ (CDCl₃) : 1.89 (6H, s), 6.79 (1H, s), 7.3~8.1 (5H, m).

实施例(2)

2, 6-ジメチル-5-オキソ-3-ヘプテン -2, 3-ジオール炭酸エステルの合成。

実施例（1）において、安息香酸クロリドの代

りに2-メチルプロピオン酸クロリドを用いた他は実施例(1)と同様に行って、標記化合物を得た。

収率: 65%

¹H-NMR δ(CDCI₃): 1.15(6H, d, J=3.1)、1.81(6H, s)、6.11(1H, s)。

実施例(3)

2-メチル-7-フェニル-5-オキソ-3,6-ヘプタジエン-2,3-ジオール炭酸エステルの合成。

実施例(1)において、PdCl₂(PPh₃)₂/CuIの代りにCoCl₂(PPh₃)₂/CuI、安息香酸クロリドの代りに桂皮酸クロリド、炭酸ガス圧50気圧及び100℃にした他は実施例(1)と同様に行って、標記化合物を得た

収率: 57%。

¹H-NMR δ(CDCI₃): 1.87(6H, s)、6.35(1H, s)、6.70~7.69(7H, m)。

実施例(4)

2,6,6-トリメチル-6-オキソ-3-ヘプテン-2,3-ジオール炭酸エステルの合成。

実施例(1)において、安息香酸クロリドの代りに2,2-ジメチルプロピオン酸クロリドを用いた他は、実施例(1)と同様に行って、標記化合物を得た。

収率: 68%。

¹H-NMR δ(CDCI₃): 1.10(9H, s)、1.81(6H, s)、6.11(1H, s)。

実施例(4)~(12)

下記表-2に示すような反応条件下で、下記表-1に示す所定の酸ハロゲン化物及び末端アセチレンアルコールを用いて、実施例(1)と同様にして各種の2-オキソ-1,3-ジオキソラン誘導体の合成を行った。

この場合、特記しない限り仕込みの酸ハロゲン化物、末端アセチレンアルコール、塩基及び触媒のモル数は実施例(1)と同一である。その結果

を下記表-2にまとめて示す。

表-1

NO	酸ハロゲン化物	末端アセチレンアルコール	塩基
5	HO-COCl		N(C ₂ H ₅) ₃
6	MeO-COCl		〃
7		〃	〃
8		〃	〃
9			〃
10			〃
11			〃
12			〃

註: Ph = フェニル基

Me = メチル基

Et = エチル基

(表-2においても同じ)

表-2

NO	触媒	CO ₂ Kg/cm ³	温度 °C	生成物	収率 %
5	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuCN	30	60		65
6	〃/CuI	30	70		63
7	〃	50	70		40
8	NiCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuCN	40	90		58
9	FeCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	50	70		47

表-2(つづき)

NO	触媒	CO ₂ kg/cm ²	温度 °C	生成物	収率 %
10	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ CuCN	30	75		45
11	〃	50	70		54
12	〃	50	70		50

実施例(13)

2-メチル-5-フェニル-5-オキソ-3-ベンテン-2, 3-ジオール炭酸エステルの合成
2-メチル-5-フェニル-5-オキソ-3-ベンテン-2-オール(5ミリモル)をトリエチルアミン5mlとともに100mlオートクレープ中に仕込み炭酸ガス圧10気圧下70°Cで1時間反応する。反応終了後トリエチルアミンを回収し、残渣をシリカゲルカラムクロマトにかけ精製

することにより標記化合物を収率68%で得た。

実施例(14)

実施例(13)において、トリエチルアミンの代りにベンゼンを用いた他は実施例(13)と同様に行って、2-メチル-5-フェニル-5-オキソ-3-ベンテン-2, 3-ジオール炭酸エステルを収率35%で得た。

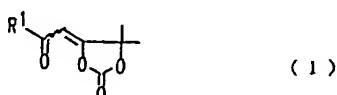
実施例(15)

5-オキソ-3-ヘキセン-2, 3-ジオール炭酸エステルの合成。

実施例(13)において、2-メチル-5-フェニル-5-オキソ-3-ベンテン-2-オールの代りに6-メチル-5-オキソ-3-ヘプテン-2-オールを用いた他は実施例(13)と同様に行って、標記化合物を収率53%で得た。

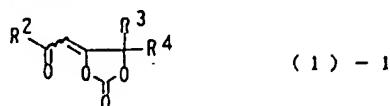
(発明の効果)

本発明は、香料、医薬或いは農薬の合成中間体として有用な従来の文献には記載されていない新規化合物である下記式(1)



式中、R¹ および波線は上記したと同義である。

で表される2-オキソ-1, 3-ジオキソラン誘導体を提供するにある。更に本発明は上記式(1)を包含して下記式(1)-1



式中、R²、R³、R⁴ 及び波線は上記したと同義である。

で表される2-オキソ-1, 3-ジオキソラン誘導体の製造方法を提供するにある。

特許出願人 長谷川香料株式会社
代理人 弁理士 小田島平吉
ほか1名

